ÜBER DIE EINWIRKUNG DES GLYOXALNATRIUMBISULFITS AUF AROMATISCHE UND ALIPHATISCHE AMINBASEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

JOSEPH ROSENZWEIG,
DIPLOMIRTEM TECHNISCHEN CHEMIKER AUS WARSCHAU.

BERLIN 1894.
GEDRUCKT BEI L. SCHUMACHER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0016

MEINEN GELIEBTEN ELTERN

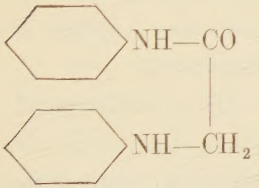
IN DANKBARER VEREHRUNG.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn **Dr. O. Hinsberg** im chemischen Laboratorium der Universität zu Genf während des Winter- und Sommer-Semesters 1893/1894 ausgeführt.

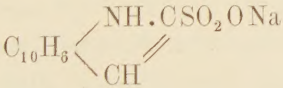
Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. **O. Hinsberg** für die mir gütigst erwiesene Unterstützung, sowie Herrn **Prof. Dr. C. Graebe** für sein Interesse an dieser Arbeit meinen wärmsten und verbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

In den Jahren 1888 und 1892 publicierte Dr. O. Hinsberg, in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft Arbeiten über die Einwirkung des Glyoxalnatriumbisulfits auf Aminbasen. Von den vielen Condensationen, die Dr. O. Hinsberg ausgeführt hat, will ich hier nur an die wichtigsten, nämlich an die mit Anilin und mit Naphthylamin erinnern. Bei der erstgenannten Condensation entstand ein Anilid der Anilidoessigsäure:



also ein Glycocoll-Derivat, die zweite ergab das naphtindolsulfosaure Natrium:



welches weiter in Naphtindol und in Naphtisatin überführt wurde.

Diese Arbeiten von Dr. O. Hinsberg ins Auge fassend, habe ich mich bestrebt, weitere Condensationen des Glyoxalnatriumbisulfits mit aromatischen und fetten

Aminen zu verfolgen, dieselben eingehender zu studieren und womöglich daraus allgemeine Schlüsse zu ziehen. Meine Versuche wurden mit folgenden Aminen ausgeführt:

Theil I
1. Ort. Toluidin
2. Anthranilsäure
3. Piperidin

Theil II
4. β-Aethylnaphtylamin
5. Methylanilin
6. Aethylanilin und

mit einigen anderen Aminbasen. Diese letzteren ergaben negative Resultate und sind deswegen nur kurz unten aufnotiert. Die von mir erhaltenen Reaktionsprodukte gehören zwei verschiedenen Körperklassen an. Die Condensationen des Glyoxals mit Aminen führten nämlich in manchen Fällen zu Ringschliessungen, wobei Indol- oder Oxindol-Derivate entstanden, in anderen aber ergaben sie eine offene Verkettung der Reaktionsprodukte.

Von den oben aufgezählten Aminbasen reagierten die drei ersteren unter Bildung einer offenen Kette, von den drei anderen dagegen wurden Indolsulfosaure Natriumsalze erhalten, die weiter in die entsprechenden Indole, Oxindole etc. überführt wurden.

Aus dem vorliegenden Material lassen sich bis jetzt kaum Gesetzmässigkeiten ableiten. Man kann nur soviel sagen, dass fette Aminbasen mit Glyoxalnatriumbisulfit in Glycocollderivate übergehen; ebenso verhalten sich Anilin und im Benzolkerne substituirte Anilinbasen. Dagegen gehen am Stickstoff alkylierte Anilinderivate in Indolsulfosäuren über. Auch die bisher untersuchten Naphtylamine

und deren Abkömmlinge bilden, wie Dr. Hinsberg nachgewiesen hat, mit Glyoxalnatriumbisulfit Indolsulfosäuren. Schwer verständlich ist der Umstand, dass Methylanilin sich bei der angeführten Reaktion völlig verschieden vom Anilin verhält. Man kann zur Erklärung dieser Thatsache annehmen, dass die Spannungsverhältnisse im n-Methylindolringe wesentlich andere sind als die im nichtsubstituirten Indolringe.

Glycocollderivate wurden bis daher aus der Chloressigsäure und dem entsprechenden Amin dargestellt. So hat Schwebel (Ber. 10. 2046) durch Einwirkung der Chloressigsäure auf Anilin die Anilidoessigsäure erhalten. Das Anilid der Anilidoessigsäure wurde von Wilm und Wischin (Z. 1868. 74) durch Erhitzen des Chloressigsäureesters mit 4 Mol. Anilin auf 130°—140° dargestellt. Denselben Körper erhielt Meyer (Ber. 8. 1156) nach vier Methoden: aus Chloressigsäure-Amid, Chloressigsäure-Anilid, Chloracethylchlorid und Phenylglycin mit Anilin.

Was die alkylierten Indolderivate anbetrifft, sind die bisher auf folgende Weise erhalten worden.

E. Fischer und O. Hess haben (Ber. 17A. 559) die alkylierten Indole und deren Carbonsäuren durch Einwirkung der Brenztraubensäure auf Alkyl-Phenilhydrazine und darauf folgende Behandlung der Reaktionsprodukte mit Salzsäure erhalten. Diese Methode wurde später (Ber. 19. 1565) durch E. Fischer erweitert. Er stellte die Indolderivate aus den Ketophenylhydrazinen durch Erwärmen derselben mit Chlorzink dar. — Das letztere Verfahren wurde durch Hr. Schlieper auf die Naphthalinderivate übertragen (Ann. 236. 177 u. 181), wobei er Naphtindol und methylierte Naphtindole darstellte. — Das Methyl-

naphtindol wurde von Hr. Schlieper durch Erhitzen des Aceton-β-Naphthydrazons mit zwei Theilen Chlorzink auf 175° erhalten. Er charakterisirt das Reaktionsprodukt als eine bei 314°—320° (bei 223 mm) siedende Flüssigkeit und nimmt an, dass die Methylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden sei. Alkylierte Naphtindole, in welchen das Alkyl an den Stickstoff gebunden ist, sind, meines Wissens, bis jetzt unbekannt. —

Eine exakte Methode, die alkylierten Oxindole direkt darzustellen, wie z. B. die oben genannte von E. Fischer und Hess für die alkylierten Indole, existierte bis jetzt nicht. Man kannte allerdings eine Methode, dieselben durch Einführen eines Alkyls in das Molekül des Oxindols darzustellen. So hat Baeyer und Comstock (B. 16. 1704) durch Einwirkung von Jodaethyl und alkoholischer Natrium-Lösung auf Oxindol das Aethyloxindol erhalten. Die Baeyer'sche Methode scheint jedoch nicht glatt zu verlaufen.

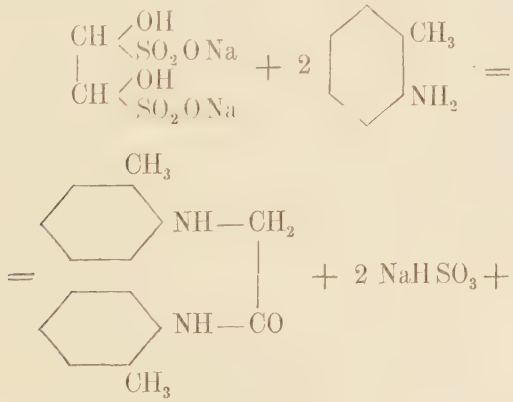
Zum Schluss muss ich noch bemerken, dass im Allgemeinen die Condensationen des Glyoxalnatriumbisulfits mit aromatischen Aminen leichter von statten gehen und bessere Ausbeuten ergeben, als die mit aliphatischen. —

Experimenteller Theil.

Theil I.

Ortho-Toluid der Toluidoessigsäure.

Bei der Einwirkung des Glyoxalnatriumbisulfits auf o-Toluidin entstand ein Körper, über dessen Constitution man aus den Zahlen der beistehenden Analyse und aus der Analogie des Reaktionsverlaufes mit demjenigen, welcher mit Anilin eintritt, Schlüsse ziehen kann. Der Körper ist höchstwahrscheinlich ein o-Toluid der Toluidoessigsäure; demnach verläuft der Process wie folgt:



Als Zwischenprodukt entsteht vielleicht die Substanz:

$$\begin{array}{l} CH<^{OH}_{NH.C_6H_4.CH_3} \\ | \\ CH<^{OH}_{NH.C_6H_4.CH_3} \end{array}$$

, dieser Körper ist aber unbeständig und geht sofort in den obigen über. —

Die entsprechenden Mengen des Glyoxalnatriumbisulfits und Toluidins wurden mit heissem, verdünntem Alkohol versetzt, so dass beide Körper fast gelöst waren; diese verdünnte alkoholische Lösung wurde in einem Kolben mit Rückflusskühler zwölf Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Als nach Verlauf dieser Zeit Glyoxal durch die Phenylhydrazinreaktion nicht mehr nachzuweisen war, wurde das Erhitzen unterbrochen, der Inhalt des Kolbens in eine Schale gegossen und der Alkohol verdampft. Dabei schied sich ein Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wurde. Nach Verjagen des Aethers blieben Krystalle des Toluids der Toluidoessigsäure zurück, die durch wiederholte partielle Krystallisation aus Alkohol von den anhaftenden Schmieren befreit wurden. — Die Krystalle sind weisse glasglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 94°. —

Das o-Toluid der Toluidoessigsäure ist unlöslich in Wasser, während es sich leicht in Alkohl und Aether löst. Alkalien wirken auf diesen Körper nicht ein; mit Salzsäure giebt er ein schön krystallisierendes salzsaures Salz.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

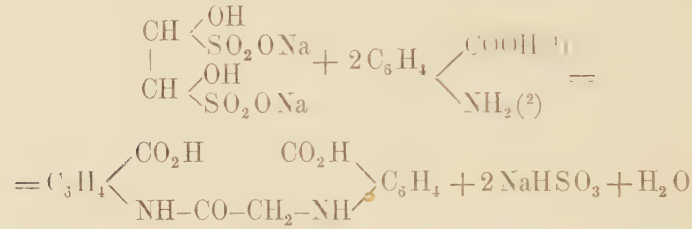
Ber. für: $C_{16}H_{18}N_2O$	Gefunden:
C 75,59%	75,42%
H 7,08%	7,32%
N 11,02%	11,13%

Einwirkung des Glyoxalnatriumbisulfits auf Anthranilsäure.

Wenn man eine Molekularmenge Glyoxalnatriumbisulfit mit $1^1/_2$ molekularer Anthranilsäure gegen zehn Minuten in einer wässerigen Lösung kocht, scheidet sich alsbald ein gelbgefärbter Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser wurde der Niederschlag in heisser Natronlauge gelöst. Diese Lösung wurde durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet verdünnte Salzsäure einen weissen Niederschlag aus, der schon das reine Reaktionsprodukt repräsentiert. Dasselbe ist jedoch noch nicht einheitlich, sondern besteht aus zwei Körpern. Wenn man nämlich den obigen weissen Niederschlag einige Male mit Wasser auskocht, geht ein Theil von ihm in Lösung über, ein anderer aber bleibt zurück. Wie wir unten sehen werden, ist der in Wasser unlösliche Körper eine ortho-Dicarbonsäure des Anilids der Anilidoessigsäure, der lösliche eine ortho-Carbonsäure der Anilidoessigsäure. —

Ortho-Dicarbonsäure des Anilids der Anilidoessigsäure.

Meine Vermuthungen über die Constitution des oben bezeichneten, in Wasser unlöslichen Körpers werden durch die Analyse vergewissert. Somit findet zwischen Glyoxal und Anthranilsäure folgende Reaction statt:



Die o-Dicarbonsäure des Anilids der Anilidoessigsäure wurde aus Alkohol umkrystallisirt und in kleinen weissen Nädelchen erhalten. Schmelzpunkt 250°. (Hierauf eintretende Zersetzung.) Man kann den Körper auch aus Nitrobenzol umkrystallisiren, aber das erstgenannte Verfahren ist vorzuziehen. Die o-Dicarbonsäure des Anilids der Anilidoessigsäure ist unter Salzbildung in Alkalien und Ammoniak sehr leicht löslich; in Mineralsäuren oder Aether löst sie sich kaum. Das Kupfersalz dieses Körpers ist hellgrün gefärbt und löst sich sehr leicht mit intensiv blauer Farbe in Ammoniak. —

Analyse.

Ber. für: $C_{16}H_{14}N_2O_5$		Gefunden:
C	61,17 %	61,03 %
H	4,45 %	4,62 %
N	8,90 %	9,04 %

Die o-Carbonsäure der Anilidoessigsäure.

Das von der Condensation des Glyoxalnatriumbisulfits mit Anthranilsäure stammende und im heissen Wasser lösliche Product (s. oben), wurde nach wiederholtem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel in kleinen, schwach gelbgefärbten Krystallen erhalten, welche unter dem Mikroskope als flache gut ausgebildete Prismen erscheinen. Der Körper schmilzt bei 207°. — In Alkalien und Ammoniak ist die o-Carbonsäure der Anilidoessigsäure unter Salzbildung sehr leicht löslich; ein schwerlösliches Barium- oder Silbersalz kann man mit Leichtigkeit darstellen, indem man die Säure in Ammoniak auflöst, das überschüssige Ammoniak verjagt und darauf hin mit Chlorbarium oder Silbernitrat versetzt. — In Mineralsäuren löst sich der Körper beim Kochen; seine alkoholische Lösung (er ist in Alkohol schwer löslich) fluorescirt schwach violett.

Analyse.

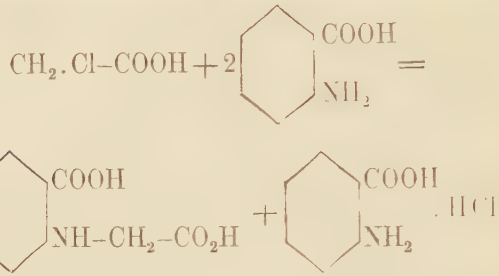
Ber. für: $C_9H_9NO_4$	Gefunden:
C 55,38%	55,30%
H 4,60%	4,82%
N 7,17%	7,08%

Beweis der Constitution.

Meine Annahme, dass der oben geschilderte Körper eine o-Carbonsäure der Anilidoessigsäure ist, also die Constitutionsformel:

$$C_6H_4 \begin{cases} COOH\ (1) \\ NH\text{–}CH_2\text{–}COOH\ (2) \end{cases}$$

hat, habe ich noch eingehender bewiesen, indem ich Chloressigsäure auf Anthranilsäure einwirken liess. Hierbei muss aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Reaction stattfinden:



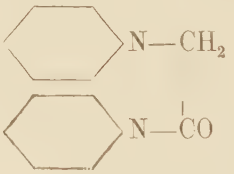
Das Reactionsproduct ist in der That mit meiner oben beschriebenen Verbindung identisch. — Die der letzteren Gleichung entsprechenden Mengen der Chloressigsäure und Antranilsäure wurden in wässeriger Lösung in einem Kölbchen auf dem Wasserbade gegen 30 Stunden erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich ein Niederschlag abgeschieden, welcher nach dem Absangen wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Der auf diese Weise erhaltene Körper war gelblich gefärbt und zeigte unter dem Mikroskope dieselbe Krystallform, wie jener, welcher bei der Condensation des Glycoxalnatriumbisulfits mit Antranilsäure entstand. Sein Schmelzpunkt lag bei 207°, stimmte also auch überein mit dem obigen (s. S. 15). Auf diese Weise glaube ich die Identität meines Körpers mit der Ortho-Carbonsäure der Anilidoessigsäure bewiesen zu haben. — Zu erwähnen wäre noch, dass die Badische Anilin- und Sodafabrik, wie sich aus einer ihrer Patentschriften ergiebt, diesen Körper zur Herstellung des künstlichen Indigo benutzt. —

Das Piperid der Piperidoessigsäure.

Da ich vermuthete, dass die Reaktion zwischen Glyoxalnatriumbisulfit und Piperidin im Sinne der oben beschriebenen Reactionen verläuft, dass ich also ein Piperid der Piperidoessigsäure erhalten werde, habe ich auf ein Molekül des Glyoxals mindestens zwei Mol. des Piperidins einwirken lassen. Von den angewandten 8,4 gr. Piperidin erhielt ich 3,5 gr. des Reaktionsproduktes. Hiebei ist zu bemerken, dass bei der völligen Reinigung des Produktes viel Material verloren geht. — Das fein gepulverte Glyoxalnatr.-bisulfit wurde mit überschüssigem Piperidin versetzt und ohne irgend welche Lösungsmittel in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt. Als nach Verlauf von sechs Stunden das Glyoxal in der Reaktionsmasse nicht mehr nachzuweisen war, habe ich den Process als beendigt erachtet, den Inhalt des Kölbchens mit warmem Wasser verdünnt und mit Ammoniak behandelt, um das wahrscheinlich zum Theil an schweflige Säure gebundene, überschüssige Piperidin in Freiheit zu setzen. Hiernach wurde das nicht in die Reaktion getretene Piperidin mit Wasserdampf abgetrieben. — Um das gebildete Piperid der Piperidoessigsäure aus der wässerigen Lösung auszuscheiden, habe ich ein wenig Kalilauge zugesetzt und darauf sofort mit Aether geschüttelt. Das, nach Verdunsten des Aethers ausgeschiedene hellgelbe Oel wurde durch Destillation rein erhalten. Es siedet bei 250° und erstarrt sofort in der Vorlage zu einer weissen krystallinischen Masse. Wenn man die letztere in Aether auflöst und den Aether langsam verdampfen lässt, so bleiben centimeter-

grosse, wasserhelle, abgestumpfte Pyramiden zurück. Beim Stehen im Exsiccator werden dieselben aber undurchsichtig und nehmen eine schwach gelbliche Färbung an. Das Piperid der Piperidoessigsäure schmilzt bei 51°; es ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser nur beim Erwärmen. Die Mineralsäuren lösen den Körper leicht auf; beim Stehen mit Alkalien verschmiert er sich. — Ich habe das Piperid der Piperidoessigsäure auf sein physiologisches Verhalten untersuchen lassen. Allein mit der kleinen Menge des Körpers, die ich zu Gebote stellen konnte, war nicht viel anzufangen. Herr Dr. G. Truspel, der die betreffende Untersuchung ausführte, giebt an, dass das Piperid der Piperidoessigsäure sich in kleinen Portionen als nicht giftig erweist. —

Die Constitutionsformel dieses Körpers ist:

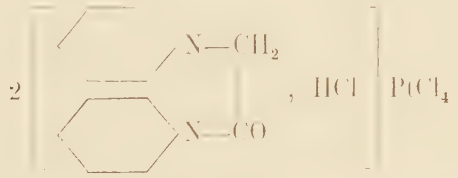


Analyse:

Ber. für: $C_{12}H_{22}N_2O$		Gefunden:
C	68,57%	68,42%
H	10,47%	10,58%
N	13,33%	13,57%

Das Platindoppelsalz des Piperids der Piperidoessigsäure.

Das Piperid der Piperidoessigsäure wurde in heissem Wasser gelöst und hierauf mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt. Diese Lösung wurde bis zur Hälfte eingedampft und einer langsamen Krystallisation überlassen. Hierbei haben sich grosse, rothorange, glasglänzende Prismen ausgeschieden. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen auf 212°. Wie die beistehende Analyse es beweist, zeigt dasselbe die Constitutionsformel:



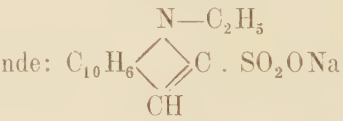
Analyse:

Ber. für: $C_{24}H_{26}O_2N_4Cl_6Pt$.	Gefunden:
Pt. 23,40%	23,47%

Theil II.

n-Aethyl-β-Naphtindolsulfosaures Natrium.

Dieses Salz wurde von Dr. O. Hinsberg (Ber. 25. 2545) dargestellt. Die Constitutionsformel desselben ist



$$\text{folgende: } C_{10}H_6 \begin{array}{c} N-C_2H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH \end{array} C \,.\, SO_2ONa$$

Ich habe den Körper nach den Angaben von Dr. O. Hinsberg in grösserer Menge dargestellt, um daraus zu n-Aethyl-β-Naphtindol überzugehen. Das obengenannte Salz krystallisirt in schwachgelb gefärbten Blättchen. Dieselben sind mässig löslich in heissem Wasser; von Alkohol aber werden sie sehr schwer aufgenommen. — Aus diesem Körper habe ich das unten beschriebene Silbersalz dargestellt. —

Das Silbersalz der n-Aethyl-β-Naphtindolsulfosäure.

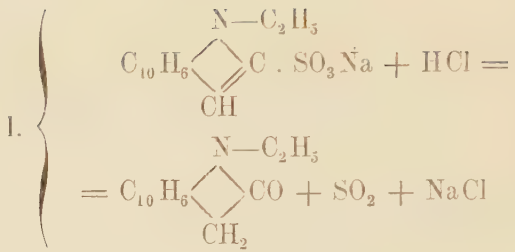
Um dieses Salz zu erhalten, wurde die berechnete Menge des β-Naphtaethylindolsulfosaurennatriums in wenig Wasser gelöst, mit einem kleinen Ueberschuss von Silbernitrat versetzt und aufgekocht. Eine geringe Menge des Silbernitrats wird dabei reducirt, und es scheidet sich bald ein brauner krystallinischer Niederschlag aus, welcher das betreffende Silbersalz repräsentirt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurde der Körper im Exsiccator getrocknet und der Silbergehalt in demselben bestimmt. Das n-Aethyl-β-Naphtindolsulfosaures Silber zersetzt sich beim Erhitzen auf 122°; es bildet braune Nädelchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

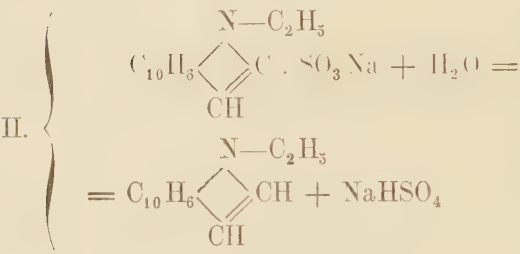
Analyse:

Ber. für: $C_{14}H_{12}NSO_3Ag$.	Gefunden:
Ag. 28,08%	28,20%

n-Aethyl-β-Naphtindol.

Wie in der Arbeit von Dr. O. Hinsberg vorausgesagt wurde, spaltet sich beim Kochen des Aethyl-β-naphtindolsulfosauren Natriums mit Salzsäure die Sulfogruppe ab. Die hierbei stattfindende Reaktionen lassen sich durch folgende zwei Gleichungen darstellen:

I. 

II. 

Die bei der Ausführung dieses Processes entweichenden Gase wurden qualitativ geprüft und in denselben schweflige Säure nachgewiesen. In der Reaktions-Flüssigkeit selbst wurde die Anwesenheit von Schwefelsäure festgestellt. Wie die oberen Gleichungen es zeigen, entstehen bei der Einwirkung der Salzsäure auf n-Aethyl-β-Naphtindolsulfosaures Natrium gleichzeitig ein Naphtindol und ein Naphtoxindolderivat. Der letztere Körper befand sich in dem bei der Reaktion entstandenen dickflüssigen Oele und wurde nicht weiter verfolgt, das n-Aethyl-β-Naphtindol aber auf folgende Weise isoliert und rein erhalten:

Nach einem viertelstündigen Kochen des n-Aethyl-β-Naphtindolsulfosauren Natriums mit Salzsäure wurde in die Reaktionsflüssigkeit so lange Wasserdampf eingeleitet, als roh n-Aethyl-β-Naphtindol mit den Dämpfen in die Vor-

lage überging, im Destillationskolben darblieb ein dunkelflüssiges Oel, das wahrscheinlich im wesentlichen aus Aethylnaphtoxindol bestand. Das mit Wasserdampf übergangene, im Wasser suspendirte, farblose Oel wurde mit Aether aufgenommen, und nach dem Verdunsten desselben im Vacuum destilliert; es erstarrte alsbald zu einer weissen krystallinischen Masse. Die letztere wurde wiederholt aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Das n-Aethyl-β-Naphtindol krystallisirt in kleinen weissen Nadeln. Schmelzpunkt 73°. Der Körper färbt einen mit concentrirter Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv violett. Das n-Aethyl-β-Naphtindol ist im Wasser sehr schwer löslich, aber, wie schon erwähnt, mit Wasserdämpfen flüchtig. Kochende Alkalien und verdünnte Mineralsäuren verändern den Körper nicht; in concentrirter Schwefelsäure dagegen löst er sich mit intensiv grüner Farbe. Aus dieser Lösung wird durch Wasser ein weisser Niederschlag gefällt. Beim Behandeln des n-Aethyl-β-Naphtindols mit kalter concentrirter Salpetersäure entsteht ein schwarzer krystallinischer Niederschlag, der sich in Alkohol mit rothbrauner Farbe auflöst. Von den vielen anderen Reaktionen dieses Körpers will ich noch anführen, dass er mit Diazobenzolchlorid einen rothen Farbstoff gibt (in alkoholischer Lösung).

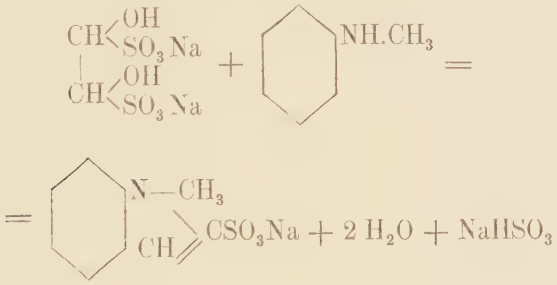
Analyse:

Ber. für: $C_{14}H_{13}N$		Gefunden:
C	86,15%	86,22%
H	6,66%	6,64%
N	7,17%	7,25%

Die Resultate der nächstfolgenden Condensation des Methylanilins mit Glyoxalnatr. bisulfit bewogen mich, einige Versuche mit Anilin anzustellen, da ich hoffte unter anderen Bedingungen aus der Condensation des Anilins mit Glyoxalnatr.-bisulfit auch andere Resultate, wie die bisher bekannten (s. Einleitung), zu erzielen. Ich arbeitete in geschlossenen Röhren und setzte einen grossen Ueberschuss an freiem Natriumbisufit hinzu. Nach zweitägigem Erhitzen bis auf 150° überzeugte ich mich, dass das Ergebniss eine nach Mercaptan riechende schmierige Masse war, ich liess daher diesen Versuch fallen. Der zweite Versuch, das Glyoxalnatr.-bis. auf Anilin bei Gegenwart von freiem Natr. bisulfit im Kölbchen mit Rückflusskühler einwirken zu lassen, war nicht viel glücklicher. Es entstand hierbei das schon bekannte Anilid der Anilidoessigsäure.

n-Methylindolsulfosaures Natrium.

Durch Einwirkung des Glyoxalnatriumbisulfits auf Methylanilin entstand das Methylindolsulfosaure Natrium. Die Constitution dieses Reaktionsproduktes folgt aus seiner weiteren Ueberführung in Oxindol und dessen Verhalten gegen Alkali und Brom mit Alkali. Wir haben es in diesem Falle mit einer Ringbildung zu thun, wobei man die Reaction durch folgende Gleichung darstellen kann:



Die Condensation wurde in verdünnter alkoholischer Lösung vorgenommen und auf dieselbe Weise wie schon beim o-Toluid der Toluidoessigsäure beschrieben ist, ausgeführt. Sie dauerte gegen dreissig Stunden. Nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit haben sich blätterige Krystalle des Methylindolsulfosauren Natriums ausgeschieden, die abgesaugt und durch mehrmalige Krystallisation aus 60% Alkohol rein erhalten wurden. — Die Mutterlauge wurde zur weiteren Untersuchung aufbewahrt und aus ihr das unten erwähnte Methylphenylglycocoll erhalten. — Das Methylindolsulfosaure Natrium ist ein sehr beständiger

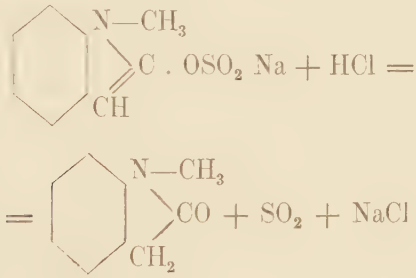
Körper, der sich bei 370° noch nicht zersetzt; seine weissen perlmutterglänzenden blätterigen Krystalle enthalten ein Mol. Wasser, welches beim längeren Stehen in dem Exsiccator oder beim Erhitzen auf 110° entweicht. Dieses Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether aber sehr schwer löslich. Beim Kochen dieses Körpers mit Salzsäure entsteht das Methyloxindol, auf welches ich unten zurückkommen werde. Das n-Methylindolsulfosaure Natrium kann man leicht durch Lösen in Ammonik, Verjagen des Ammoniaküberschusses und weiteres Behandeln mit Chlorbaryum in ein sehr schwer lösliches Baryumsalz umsetzen. Mit Salzsäure und Kaliumchromat giebt der Körper einen braunen Niederschlag; einen ebensolchen erhält man, wenn man den Körper mit Bromwasser behandelt, vermuthlich ist derselbe ein im Benzolkerne substituirtes Bromderivat. Die Analyse des Methylindolsulfosauren Natriums stimmte wie folgt:

Analyse:

Ber. für: $C_9H_8NSO_3Na$		Gefunden:
C	46,35%	46,54%
H	3,43%	3,77%
N	6,00%	5,75%
S	13,73%	13,67%
Na	9,87%	9,80%

n-Methyloxindol.

Wie schon oben erwähnt, entsteht durch Kochen mit verdünnter Salzsäure aus dem n-Methylindolsulfosauren Natrium das n-Methyloxindol; die Reaktion verläuft hier nach der Gleichung:



Beim Ausführen dieses Processes soll man keinen grossen Ueberschuss an verdünnter Salzsäure anwenden, denn der gebildete Körper ist in der letzteren leicht löslich. Es ist auch rathsam, das Kochen sofort zu unterbrechen, sobald die Entwicklung von schwefliger Säure nachlässt; das Methyloxindol ist nämlich mit Wasserdämpfen flüchtig und man könnte auf die Weise die Ausbeute verringern. — Das Reaktionsprodukt wird durch Aether der salzsauren Lösung (es schwimmt auch theilweise als Oel auf ihr) entzogen und nach Verdunsten desselben aus Ligroïn krystallisirt. Man kann das Methyloxindol ebenfalls aus kochendem Wasser umkrystallisiren, jedoch ist ersteres Verfahren vorzuziehen. — Auf die Weise erhielt ich das n-Methyloxindol in schwach gelb gefärbten Nadeln. Schmelzpunkt 89°. Die Lösungen dieses Körpers

haben einen starken an Orangen erinnernden Geruch. Das n-Methyloxindol ist in Alkalien schwerer löslich als in Mineralsäuren; wenn man es in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid behandelt, so entsteht ein grünschwarzes Oxydationsprodukt. Mit Bromwasser gibt das n-Methyloxindol einen gelben krystallinischen Körper, welcher bei 190° schmilzt. —

Analyse:

Ber. für: C_9H_9NO		Gefunden:
C	73,46%	73,28%
H	6,12%	6,14%
N	9,52%	9,71%

Bem. Eine Verseifung des Methyloxindol zur Methylamidophenylessigsäure: $C_6H_4 < \begin{matrix} NH \cdot CH_3 \\ CH_2 CO_2H \end{matrix}$ findet (s. eben) auch beim längeren Kochen mit Alkali nicht statt. —

Verhalten des n-Methylindolsulfosauren Natriums gegen Alkali.

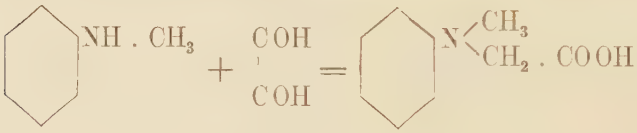
Während kochende Alkalien den Körper unverändert lassen, entsteht aus ihm durch Schmelzen mit der fünffachen Menge Aetzkali Methyloxindol neben Methylindol. Wenn wir die Schmelze mit Aether extrahiren und letzteren verdunsten lassen, den Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser behandeln und filtriren, so können wir das im Wasser lösliche Methyloxindol von dem n-Methylindol trennen und mittelst seines Schmelzpunktes (89°) identificiren. — Das Methylindol bleibt als Oel zurück und wird durch die Fichtenspahnreaktion und den rothen Niederschlag mit rauchender Salpetersäure nachgewiesen. —

Verhalten des n-Methylindolsulfosauren Natriums gegen Brom und Alkali.

Wenn man das Methylindolsulfosaure Natrium mit einer fast farblosen Lösung von Brom in Soda behandelt, das entstandene schwach gefärbte Bromprodukt (Schmelzpunkt 175°) in einer alkoholischen Natriumlösung auflöst, und nach Verdampfen des Alkohols mit Salzsäure versetzt, scheidet sich ein Niederschlag aus, der dem Methylisatin sehr ähnlich ist. Nach wiederholtem Umkrystallisiren dieses Niederschlages aus verdünntem Alkohol, erhielt ich schöne rothe Nädelchen. Schmelzpunkt 122°. Wie der Schmelzpunkt zeigt, ist der Körper nicht identisch mit dem von Fischer und Hess (Ber. 17. 564) dargestellten Pseudomethylisatin; er ist aber wahrscheinlich ein Bromsubstitutionsprodukt desselben. Die zu kleinen Mengen dieses Körpers, die mir zu Gebote standen, haben mich leider verhindert, denselben näher zu untersuchen.

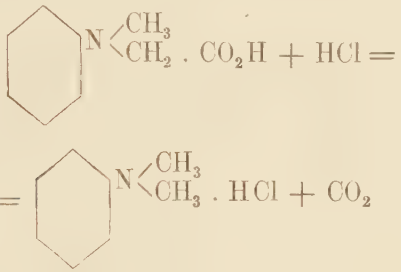
Methylphenylglycocoll.

Dieser Körper entstand bei der Kondensation des Methylanilins mit Glyoxalnatriumbisulfit durch partielle Umlagerung des letzteren in Glycolsäure und weitere Einwirkung auf Methylanilin, also kurz nach der Reaktion:



Das Methylphenylglycocoll befand sich in den Mutterlaugen (s. oben), welche nach dem Absaugen des n-Methylindolsulfosauren Natriums zurückblieben. — Da der Körper sehr leicht in Wasser löslich ist, wurden die oben genannten Mutterlaugen durch Eindampfen stark koncentriert, dann mit Kochsalz übersättigt und daraufhin mit Aether geschüttelt. Nach dem Verdampfen des letzteren blieb eine ölige, hygroskopische Flüssigkeit zurück, welche schwer zu reinigen war und deswegen durch Behandeln mit Salzsäure in das salzsaure Salz verwandelt wurde. Die weissen hierbei entstandenen langen Prismen wurden aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und nach dem Absaugen von anhaftender Salzsäure über Natronkalk getrocknet. Dieses salzsaure Salz zersetzte sich beim Erhitzen auf 196°. — Das Methylphenylglycocoll wurde von Hr. Silberstein (Ber. 17. 2661) aus Chloressigsäure und Dimethylanilin dargestellt und Methylphenylglycin genannt. Die weitere Charakteristik dieses Körpers sowie seines salzsauren Salzes

stimmt mit der oben angedeuteten überein. So zersetzt sich meine Verbindung z. B. beim längeren Kochen mit concentrirter Salzsäure nach der Gleichung:



unter Bildung des Dimethylanilins.

Analyse:

Ber. für: $C_9H_{12}NO_2Cl$.		Gefunden:
N	6,96%	6,90%
Cl	17,60%	17,67%

n-Aethylindolsulfosaures Natrium.

Die Kondensation des Glyoxalnatriumbisulfits mit Aethylanilin ergab den bezeichneten Körper; sie wurde ganz analog wie die mit Methylanilin ausgeführt. Obwohl das Glyoxal nicht mehr in der Reaktionsflüssigkeit nachzuweisen war, blieb in derselben ziemlich viel eines grünen Oeles zurück, welches sich als unverändertes Aethylanilin mit wenig Diaethylanilin (Verunreinigung) erwies. Theils durch Filtration, theils durch Schütteln mit Aether wurde das Oel entfernt und der Rest zur Krystallisation eingedampft. — Das in weissen Blättchen ausgeschiedene n-Aethylindolsulfosaure Natrium wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinerhalten. Es muss hierbei bemerkt werden, dass die Ausbeute an n-Aethylindolsulfosaurem Natrium eine sehr geringe war. Von den angewandten 12,1 gr. Aethylanilin auf 28,4 gr. Glyoxalnatriumbisulfit erhielt ich nur 2 gr. des Reaktionsproduktes. Der grösste Theil des Aethylanilins scheint in Aethylphenylglycin umgewandelt zu werden: ich habe jedoch das letztere nicht nachgewiesen. — Das n-Aethylindolsulfosaure Natrium bräunt sich schon beim Erhitzen auf 220°, zersetzt sich aber noch nicht bei 350°. Die anderen Eigenschaften dieses Körpers sind denen des Methylindolsulfosauren Natriums sehr ähnlich. — Das n-Aethylindolsulfosaure Natrium krystallisirt mit einem Molekul Wasser, welches durch längeres Erhitzen der Krystalle auf 110°—115° vertrieben und bestimmt wurde.

Die Constitution dieses Körpers folgt (ähnlich wie bei Methylindolsulfosaurem Natrium) aus seiner Umwandlung in das Aethyloxindol.

Analyse:

Ber. für: $C_{10}H_{10}NSO_3Na$		Gefunden:
C	48,59%	48,29%
H	4,05%	4,08%
Na	9,31%	9,13%

n-Aethyloxindol.

Analog wie aus n-Methylindolsulfosaurem Natrium das Methyloxindol wurde durch Kochen des Aethylindolsulfosauren Natriums mit Salzsäure das n-Aethyloxindol dargestellt (s. oben). — Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die zurückgebliebene weisse krystallinische Masse durch wiederholte Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt. Die weissen Nadeln schmelzen bei 93°. — Die wässerige Lösung dieses Körpers schien mir einen weniger starken, aber angenehmeren orangenähnlichen Geruch wie diejenige des Methyloxindols zu haben. Die anderen Eigenschaften des n-Aethyloxindols sind den des n-Methyloxindols sehr ähnlich. — Wie ich schon in der Einleitung bemerkt habe, ist ein Aethyloxindol von Baeyer und Comstock (Ber. 16. 1704) durch Einwirkung von Jodaethyl und alkoholischer Natrium-Lösung auf Oxindol dargestellt und da es gegen Salzsäure beständig war, für das n-Aethyloxindol gehalten worden. Da aber der Körper in der gesagten Arbeit als ein sich bräunendes Oel, welches nur in der Winterkälte Krystallisationsanfänge zeigte, charakterisirt ist, so muss ich annehmen, dass der Körper entweder nicht ganz rein war, oder die Aethyl-Gruppe nicht am Stickstoffe gebunden hatte. —

Analyse:

Ber. für: $C_{10}H_{11}NO$		Gefunden:
C	74,53%	74,16%
H	6,83%	6,91%